

**Methanol/air fuel cells**

Patent Number: ☐ US4828941  
Publication date: 1989-05-09  
Inventor(s): STERZEL HANS-JOSEF (DE)  
Applicant(s): BASF AG (DE)  
Requested Patent: ☐ JP62296372  
Application Number: US19870051453 19870519  
Priority Number(s): DE19863618840 19860604  
IPC Classification: H01M8/10  
EC Classification: H01M4/90B, H01M4/92, H01M4/96, H01M8/10C  
Equivalents: ☐ DE3618840, ☐ EP0248394, A3

---

**Abstract**

---

Methanol/air fuel cells consisting of (A) a cathode, (B) an anode and (C) A CO<sub>2</sub>-permeable anion exchanger membrane as the electrolyte.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)12月23日

H 01 M 8/10

7623-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 メタノール/空気燃料電池

⑮ 特 願 昭62-138346

⑯ 出 願 昭62(1987)6月3日

優先権主張 ⑰ 1986年6月4日 ⑱ 西ドイツ(DE) ⑲ P3618840.9

⑳ 発 明 者 ハンズーヨーゼフ、シ ヨテルツエル ドイツ連邦共和国、6701、ダンシユタトー シヤウエルン  
ハイム、ヴァスガウリング、3  
㉑ 出 願 人 バスフ・アクチエンゲ ドイツ連邦共和国、6700、ルードウィツヒスハーフェン -  
ゼルシャフト カール・ボツシニ、ストラーセ 38  
㉒ 代 理 人 弁理士 田代 泰治

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

メタノール/空気燃料電池

## 2. 特許請求の範囲

(A) 陰極、(B) 陽極及び(C) 電解質としての  
CO<sub>2</sub>透過可能陰イオン交換膜から成るメタノール  
/空気燃料電池。

## 3. 発明の詳細な説明

(技術分野及び技術的背景)

本発明はメタノール/空気燃料電池に関するものである。

燃料電池は、燃料酸化反応の化学的エネルギー変換を電気エネルギーに変換する電池である。陽極では燃料の分子が電子を放出しつつ酸化され、陰極では電子を受容しつつ酸化剤が還元される。陽極及び陰極で形成されるイオンは電解質中に移動し、ここで合体して反応生成物への電流回路を構成する。

熱力学的効率からして、このような燃料は燃料から電気エネルギーへの直接変換の好適な方法を

もたらす。

周知の燃料電池においては、気体状燃料、ことに水素と、気体状酸化剤、ことに酸素とが使用される。

この種の電池では、気体状の燃料及び酸化剤のために、燃料乃至酸化剤の密閉、給送ならびに貯蔵について若干の問題がある。更に水素側と酸素側の間に設けられる隔壁の非気密性によりこの種電池は完全に脱離する。

このために液体状燃料と酸化剤として空气中酸素とを使用する燃料電池の開発が検討されて来た。

液体状燃料としては、メタノールが有利である。何となれば作動温度において秀れた電気化学的活性を示し、何等特殊の純度を必要とせず、また貯蔵に関して何の問題もないからである。更にまたメタノールは原油、天然ガス、石炭から大規模に副産に製造され得る。

しかしながら、このようなメタノール/空気燃料電池も、作動において若干の特殊な問題がある。本質的な欠点は陽極においてメタノールの酸化

生成物として二酸化炭素を生成することである。二酸化炭素は慣用の酸性電解質、例えば硫酸或は磷酸に、また固体状電解質として使用されるカチオン交換膜に溶解せず、或は極めて僅かしか溶解しないので、陽極において気体状二酸化炭素が大量に発生する。このために陽極に過剰電圧がもたらされ、これは燃料電池の効率に悪い影響を与える。更にまた二酸化炭素はメタノール用貯蔵室及び吸送管に没入する。

#### (従来技術)

ジャーナル、オブ、エレクトロアナリシス、ケミストリー199(1986)311~322頁の記載によれば、このような問題は二酸化炭素の排気により解決する。しかしながらこの分離された二酸化炭素はメタノール蒸気で飽和されており、更に浄化処理をしなければ外部に放出され得ない。しかしながら、吸着剤による、晶出による或は選択的透過膜による二酸化炭素の分離は、高コストでありエネルギーを費消し、効率的な点からこの種の装置を満足すべきものとするものではない。

イオン交換膜を経て拡散する水素イオンは、その移動に際し水化物被覆として1水素イオン当たり平均4個の水素分子を帯同する。その結果、イオン交換膜は陽極側において水分不足となり、陰極側において水分過剰となる。電池の整然とした作動を保證するためには、イオン交換膜における定常的水分保有を必要とし、これは水を膜の陽極側に送るように調節混入することによってのみ可能である。このためには同様に高コストの追加設備を必要とする。

従って、この分野の技術的課題は、上述の欠点を克服し、同時に簡単にかつ低コストで製造することができ、しかも長い耐用時間を有するメタノール/空気燃料電池を開発することである。

#### (発明の要約)

しかるに上述の技術的課題は、特許請求の範囲に記載されているように、陰極、陽極及びCO<sub>2</sub>透過可能な陰イオン交換膜から成る、本発明によるメタノール/空気燃料電池により解決され得ることが見出された。

更にまた固体状電解質としてことにイオン交換膜を使用する燃料電池においては、極めて高コストの手段によってのみ解決される問題である。周知のようにこのようなイオン交換膜は潤滑状態で使用され、正常に作用するために、水分を極めて定常的に維持する必要がある。

燃料電池の作動中、陽極には水素イオン(H<sup>+</sup>イオン)が、陰極にはヒドロキシルイオン(OH<sup>-</sup>イオン)が形成される。しかしながら、陽イオン交換膜には水素イオンのみが作用し、従って電池内におけるイオン移動及び電流の流れは水素イオンのみにより処理され、これは陽極から電解質として作用するイオン交換膜を経て陰極に拡散し、ここでヒドロキシルイオンと合体して水となる。ヒドロキシルイオンの陰イオン交換膜を経ての移動は、ヒドロキシルイオンの同様の負荷及び陰イオン交換膜に結合した固定イオンのために極めて限定された規模においてのみ可能であるに過ぎない。

#### (発明の構成)

以下に添付図面を参照しつつ本発明を更に具体的に説明する。

添付図面は本発明によるメタノール/空気燃料電池の構成を概念的に示すものである。

陰極(A)としてはメタノール/空気燃料電池用としてそれ自体公知のもの、例えばウルマンス、エンツィクロペディー、デル、テヒニッセン、ヘミー第4版、第12巻、113頁以降に記載されているような陰極が使用され得る。

高電流密度は、ことに多孔性の、気体透過の可能な電極により達成される。この気体透過可能性は、燃料電池の作動中に酸素が電極中に拡散進入し水及び二酸化炭素がこれから拡散排出されるようにするために有利である。

このような気体拡散電極は、例えばワタナベ等の論稿(ジャーナル、オブ、エレクトロアナリシス、ケミストリー183(1895)391~394頁参照)に記載されている。この電極は適当な導電体をカーボンブラック粉末、触媒及び必要

に同じポリテトラフルオルエチレン粉末で包囲したものを焼結することにより製造される。これにより得られる電極は多孔性網状組織体から成り、これに触媒粉末が付着している。この触媒粉末は網状組織体に恒常的に結合されている。

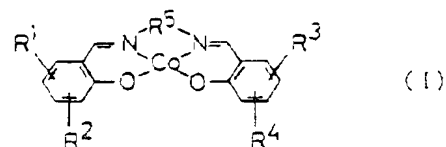
酸素還元用触媒としては、プラチナ、銀、ニッケルのような慣用の金属が使用される。

高価な金属の使用量を低減した低コストの電極は、ヨーロッパ特許出願公開154247号公報に記載されているように特殊な膜により構成される。

上述の膜から電極を構成するために、導電体としては、網目のつまった金網、ことにステンレススチール或は銅の金網を使用するのが有利である。網目寸法は原則的に0.02乃至0.5 mmであり、自由面は全体の少なくとも20%とする。次いでこの導電体は、上記ヨーロッパ特許出願公開154247号公報に記載されているように未架橋のポリマーで被覆される。

このポリマーはポリマー鎖に共有結合されている、いわゆるCo(salen)基を有する。このCo(sal

en)化合物とは、以下の一般式(I)で表される。ヨーロッパ特許出願公開154247号公報に記載されている化合物である。



上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ水素、メチル基、メトキシ基、弗素或はトリフルオルメチル基を意味し、 $R^5$ は2価置換基 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或は2価フェニル基を意味する。

特に好ましい化合物は、置換基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ がそれぞれ水素を意味し、 $R^5$ が2価エチレン基 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ を意味する化合物である。

この種のポリマー及びこのようなポリマーから成る膜の製造方法は、上記のヨーロッパ特許出願公開154247号公報に記載されているので、ここには詳述しない。

上述のポリマーはビニルピリジンから誘導され

る繰返し単位10乃至100モル%と、ビニルモノマーから誘導される繰返し単位0乃至90モル%とから構成されることが好ましい。このモノマーは例えばスチレン或はp-メチルスチレンである。

上述したヨーロッパ特許出願公開154247号公報に記載されたポリマー以外に、ボーレン(Bohlen)等により陰極の触媒成分として記載されたポリマー(マクロモレキュラー、ケミストリー、ラビッド、コミュニケーション1(1980)753~758頁参照)も適当である。

上述した触媒の導電体として使用される導電性網状組織体の被覆は、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ピリジン、ジメチルスルホンのような極性溶媒に上記ポリマーを溶解させ、この溶液に導電性網状組織体を浸漬して形成するのが好ましい。この場合、導電体として使用される網状組織体の網目はポリマー溶液により盛りつぶされないように留意されるべきである。

ポリマー鎖に共有結合されたCo(salen)単位を有する上記ポリマーの代わりに、ビニルポリマーを使用し、その溶液に分子酸素を取り入れ、搬送することができ、酸素の還元に触媒的作用をなし得る低分子量化合物を添加することも可能である。このビニルポリマーとしては、上述したヨーロッパ特許出願公開154247号公報に記載されたポリマーが適当である。

上記Co(salen)化合物のポリマー溶液中における量割合は、ポリマーとこの化合物との合計重量に対して5乃至80重量%、ことに10乃至50重量%の範囲が適当である。

酸素を還元するための触媒作用組成成分を有する陰極製造は、上述したように導電体をポリマー及びCo(salen)化合物の溶液中に浸漬して行われる。溶媒を蒸散させることによりCo(salen)化合物は網状組織体に晶出せしめられる。

上述したポリマー化合物は、単に網状組織体の被覆のために使用されるだけでなく、慣用の多孔性電極液層のためにも使用され、このようにして

同様に酸還元のために必要な触媒的要素を構成することができる。このためには現在の技術水準において公知のメタノール／空気燃料電池用のあらゆる多孔性陰極を使用することができる。陰極は水で湿潤し得るカーボンブラックと被覆用ポリテトラフルオルエチレン粉末とを主体として構成するのが好ましい。

大きい比表面積（例えば200乃至500  $\text{m}^2/\text{g}$ 程度の）を有するカーボンブラックを約600℃で空気中において酸化させ、追加的に沸騰硝酸で処理して水湿潤性にする。次いでこのカーボンブラックをポリマーおよびCo(salen)化合物の希薄溶液で湿潤させ、乾燥し、ポリテトラフルオルエチレン粉末と混和し、150乃至200℃で導電体周囲に細孔及び溝孔が残存するように圧縮付着させる。

ことに好ましいのは陰イオン交換樹脂層を付着した多孔性陰極である。この層は0.01乃至1  $\mu\text{m}$ 、ことに0.05乃至0.5  $\mu\text{m}$ 厚さが好ましく、固体状電解質として使用される陰イオン交換膜(C)とし

て形成することもでき、またこれと別途に形成することもできる。この陰イオン交換樹脂はそれ自体公知のものであって、多くの文献に記載されており、ここでは更に詳述することを省略する。

ことに好ましいこの種の成層陰極は多孔性陰極を基礎ポリマー溶液に浸漬し、溶媒を蒸散させ、イオン基を形成する組成分の希薄溶液を塗布する。この基礎ポリマーとしてはビニルベンジルクロリドとスチレンその他これと共重合可能な単量体、例えばエチレングリコールメタクリレート、ビニルピリジンとの共重合体或はポリビニルクロリドである。

成層するために、多孔性電極を上記重合体の、例えばテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジクロルメタン或はメチルエチルケトン溶液に浸漬し、次いで溶媒を蒸散させる。次いで架橋及び堅固におけるイオン基形成（4級化）のために、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンのようなポリアミンの希薄溶液を塗布し、20乃至120℃、ことに30乃至60℃の温度

で20乃至50時間加熱する。

陰イオン交換樹脂の成層は、上述した触媒作用ポリマーの成層後に直ちに行うことができ、触媒成分溶液に陰イオン交換樹脂の基礎ポリマーを添加し、電極焼結後に、上述のポリアミンによる架橋及びイオン基形成を行う。

他の態様としては、陰イオン交換樹脂溶液の代わりに、その懸濁液を使用して成層する。これは例えばビニルベンジルクロリド共重合体水性懸濁液を懸濁重合により調製し、アミン或はポリアミンとの反応により4級化する。陰イオン交換樹脂水性懸濁液の製造方法は、例えば米国特許4,116,889号明細書に記載されている。

この種の陰イオン交換樹脂の水性懸濁液は陰極の空気と反対の側に作用せしめられ、陰イオン交換樹脂の形成は陰極のイオン交換膜の側に維持される。

多孔性陰極の成層により、固体状電解質として使用される陰イオン交換膜と陰極との間に良好な結合が維持され、これと共に転移抵抗、拡散抵

抗が、従ってまた過電圧が低減され、これは電池の全体的効率に著しい好影響を及ぼす。

陽極(B)としては、メタノール／空気燃料電池用としてそれ自体公知であり、また各国文献に記載されている陽極が使用される。現在のところ水系酸化用触媒として貴金属を使用しない電極は入手不能である。

触媒としては、例えば純プラチナ或はプラチナ／ルテニウム、プラチナ／錫を主体とする混合触媒が適当であるが、後者の方が純プラチナ触媒に比し高い活性を示し過電圧が低くなる。

このような陽極の製造方法もそれ自体公知であり、文献に記載されている（例えばジャーナル、オブ、エレクトロアナリシス、ケミストリー179(1984)303頁或は199(1985)311頁参照）。

触媒用担体として100乃至400  $\text{m}^2/\text{g}$ 程度の比表面積を有するカーボンブラックを使用するときは、陽極は特に高い活性を維持する。

プラチナ／ルテニウム混合触媒を有する陽極は、

例えば上記文献179(1984)303~306頁に記載された方法により得られるが、これによればカーボンブラックは $\text{RuCl}_3$ のイソプロパノール/水溶液で処理され、120℃に加熱され、ルテニウム分離のため200℃で水素により還元される。次いでヘキサクロル白金水素酸( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ )で処理し、白金を分離する。次いでこの活性触媒カーボンブラックを更にカーボンブラック及びポリテトラフルオルエチレン分散液と混和する。

特に有利な電極は、0.05乃至0.8  $\mu\text{m}$ 、ことに0.1乃至0.4  $\mu\text{m}$ の平均粒径 $d_{50}$ のポリテトラフルオルエチレン粉末を使用することにより得られる。平均粒径 $d_{50}$ とは、その粒径の大径半部と小径半部とがそれぞれ50重量%を占めることを意味する。

上述の粉末を導電体に塗布し加圧(3~7 kPa以下)、高温(300~400℃)で焼結することにより特に機械的負荷耐性の良好な陽極が得ら

れる。湿度勾配が生ずるが、これは陽極側から陰極側への水の移動により均質化される。これにより陰極側におけるロスは均質化され、陰極及び陽極側における均質な水分が維持され、これにより電極側におけるイオン交換膜湿润のための追加的対策は不必要となる。

陽極に形成される水素イオンは陰イオン交換膜の方に充分には押し詰められることができず、陽極の周囲にいわゆる空間電化層を形成する。

メタノールの酸化により陽極に生成する二酸化炭素は、陰極側から拡散すべきヒドロキシルイオンと反応して炭酸水素塩( $\text{HCO}_3^-$ イオン)となる。これにより気体状二酸化炭素の形成が抑止され、これと共に過電圧が低減される。燃料として使用されるメタノールへの静力学的超過圧力の耐圧により、気体状二酸化炭素の形成は完全に防止されることができる。

炭酸水素イオンは、陰イオン交換膜内における湿度低下及び静電界に起因して陽極から陰極に移動し、そこに存在する少量の二酸化炭素分圧によ

れる。このような焼結処理により触媒粉末が緊密に接触し網状組織体を形成した電極が得られる。この場合、電極の多孔性がもたらされ、メタノール及び水がよく浸透できるように配位されねばならない。

物質及び電荷の転移を容易にするために陽極を陰イオン交換樹脂で成層被覆することによりことに有利な陽極が得られる。この被覆はすでに陰極の成層について説明した方法により行われる。

本発明によるメタノール/空気燃料電池の本質的な構成要素は固体状電解質として使用される陰イオン交換膜である。

電解質としての従来公知の陽イオン交換膜に対して、本発明によるメタノール/空気燃料電池における電流の流れは、陰極で発生するヒドロキシルイオンの陽極への移動により行われる。またヒドロキシルイオンは、またその移動に際して陽極周囲の水分子から溶媒化物を帯同する。水は陰極側において、陰極に移送される電気流と共に除去される。その結果陽極側から陰極側へ向って水の

りヒドロキシルイオン及び炭酸ガスに分解する。この炭酸ガスは気体状で陰極に移送される空気流と共に排出される。

陰イオン交換膜としては、原則として市販されているものはすべて使用可能であるが、その固体状イオン分が乾燥イオン交換膜1kg当たり0.5乃至5当量の範囲で存在するものが好ましい。

この種の陰イオン交換膜用の基質ポリマーとしては、例えばポリテトラフルオルエチレンにビニルピリジンをグラフト重合させて得られる共重合体、ジビニルベンゼンで架橋したポリスチレンをクロルメチル化し、4級アミンで4級化して得られる共重合体が適当である。またビニルベンジルクロリド及びジビニルベンゼンの共重合体も適当である。陰イオン交換膜を有するイオン基を形成するために、このポリマーを対応するモノマー、例えばトリアルキルアミン或は多官能性アミンと反応させる。この多官能性アミンとして適当なものは、例えばジエチレントリアミン或はテトラエチレンペンタミンである。

固体ポリマーとしては、同じくポリビニルクロリドのシートであってアミンとの反応により変性されたものが適当である。

ことに好ましい陰イオン交換膜としては、イオン形成基が主鎖から最少限炭素4個の間隔を有し、主鎖が芳香族ポリマーから成り、80℃以上のガラス転移点を有するものである。この種の膜及びその製法は西独特許出願3407719号公報に詳述されており、ここでは説明を省略する。特殊な寒温環境においては、少なくとも内方に向いている電極表面が電解質として作用する陰イオン交換樹脂の均質な被膜で被覆されている限り、追加的な陰イオン交換膜を省略することができる。以下において添付図面を参照しつつ、本発明によるメタノール/空気燃料電池を更に具体的に説明する。

固体状電解質として使用される陰イオン交換膜1、陽極2及び陰極3を相互に緊密に締め付ける。陽極及び陰極にはそれぞれ導線4が接続される。槽子において発生電気エネルギーは費消される。

陽極に移転し、ここで形成される水素イオンと結合して水となる。同時に陰極に形成される二酸化炭素はOH<sup>-</sup>イオンと結合して炭酸水素イオン(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)となる。

温度低下に対応して炭酸水素イオン及び陽極に形成される水は陰イオン交換膜を経て陰極に移動する。陰極において炭酸水素イオンは再びOH<sup>-</sup>イオンと二酸化炭素に分解し、後者は陰極を走過する空気流に帯同されて、特別の装置を必要とすることなく電池外に排出される。陰極を走過するこの空気流はまた反応により形成される水を除去する。

上述した所から理解され得るように、本発明によるメタノール/空気燃料電池は構造が極めて簡単であり、しかも運動に際し従来のこの種の電池によりもたらされる欠点をもたらない。

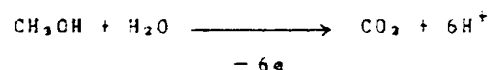
燃料及び酸化剤の補給はポンプと導管により極めて簡単に行われ得る。

#### 実施例

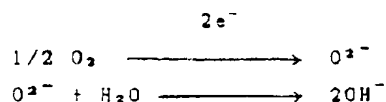
##### (a) 陰イオン交換樹脂の製造

燃料として使用されるメタノールはメタノール供給導管9を経て、酸化剤として使用される空気は空気供給導管10を経て、それぞれ陽極室乃至陰極室に供給される。図示の実施形においては、陽極2と外周隔壁7との間に支持格子体が設けられる。それぞれ陰極室乃至陽極室を構成するようにスペーサ6が設けられる。排出口11からは反応生成物、すなわち水、二酸化炭素及び置素が排出される。

燃料電池の稼働に際し、以下の等式によりメタノールの酸化で陽極2には二酸化炭素及び水素イオンが形成される。



また陰極3には以下の等式により空气中酸素の還元でOH<sup>-</sup>が形成される。陰極



に形成されるOH<sup>-</sup>イオンは陰イオン交換膜を経て

陰イオン交換樹脂の製造は、6-クロロヘキサノカルボン酸クロリドによりポリエーテルスルホンフリーデル/クラフツ法でアシル化し、次いでカルボニル基を換元し、トリメチルアミンで4級化することにより、以下に記載するようにして製造される。

4-ヒドロキシ-4'-クロロジフェニルスルホンを重合することにより製造され、N-メチルピロリドン1重量%溶液で測定して1.7の相対粘度を有するポリエーテルスルホン232gを2-ニトロプロパン24に溶解させた。この溶液に6-クロロヘキサノカルボン酸クロリドを溶解させる。この溶液に、攪拌、冷却しつつ、15乃至20℃の室温で、2-ニトロプロパン300ccにアルミニウムトリクロリド(AlCl<sub>3</sub>)70gを溶解させた溶液を約1時間にわたって添加し、この混合溶液を更に12時間攪拌した。反応溶液をメタノール及び水水の1:1混合液と合併し、沈澱樹脂をメタノールで数回洗浄し、乾燥してクロロホルムに溶解させる。カルボニル基還元のために、リ

チウムアルミニウムヒドリド ( $\text{LiAlH}_4$ ) 38 g をメチルーtert-ブチルエーテル 600 cc に溶解させ、この溶液に  $\text{AlCl}_3$  290 g のメチルーtert-ブチルエーテル溶液を除々に添加し、この混合溶液に上記樹脂のクロロホルム溶液を合併し、室温で3時間攪拌した。

次いでこの混合溶液に  $\text{HCl}$  15 重量% 溶液を除々に添加し、攪拌する。有機相中に在る樹脂をメタノール中に沈澱させ、乾燥する。収量は 283 g、塩素分 1.54 当量/kg であった。この樹脂 250 g をジメチルホルムアミド 1.5 l に溶解させ、攪拌しつつ室温で約 150 g のトリメチルアミンを添加する。12 時間攪拌した後、温度を  $70^\circ\text{C}$  に高めて過剰量のトリメチルアミンを留去した。得られた陰イオン交換樹脂の溶液を以下のようにジメチルホルムアミドに添加した。これは固体樹脂 1 kg につき 1.5 当量の  $+\text{N}(\text{CH}_3)_3$  イオンを含む。

(b) 陰極用のポリマー触媒の製造

2-ヒドロキシ-5-ベンズアルデヒドを、

し、窒素雰囲気下に 24 時間攪拌した。メタノールで沈澱させて目的のポリマーが得られた。再度ジメチルホルムアミドに溶解させメタノールで沈澱させて黄色のポリマー 12 g (85%) を得た。

3. 得られたポリマー 20 g を水 400 cc、エタノール 400 cc 及び硫酸 80 cc の混合液中で 3 時間回流加熱し、保護基として作用する tert-ブチルアミンを分離した。16.8 g のポリマー (アルデヒド共重合体) が回収された。
4. 得られたアルデヒド共重合体 16 g をトルエン 300 cc、エチレンジアミン 20 cc と共に回流加熱し、生成シッフ塩基ポリマーをメタノール中に沈澱させ、遊離し、真空乾燥した。18.3 g のシッフ塩基ポリマーが得られた。
5. 得られたシッフ塩基ポリマー 18.0 g を 300 cc のトルエンに溶解させ、10 g のサリチルアルデヒドを添加して、24 時間回流加熱した。沈澱黄色ポリマーをメタノールで抽出して 19.3 g のポリマーを得た。

ウルフ等の方法 (マクロモレクラーシ、ヘミー 179、1979、2647 頁) により、サリチルアルデヒドをクロルメチル化し、このクロルメチル-サリチルアルデヒドをトリフェニルホスフィンと反応させ、得られたホスフィン塩を上記目的物に変換して製造される。

1. トルエン 750 cc に 2-ヒドロキシ-5-ビニルベンズアルデヒド 74 g (0.5 モル) を溶解させた溶液に、tert-ブチルアミン 73 g (1 モル) を添加し、この混合物を 2 時間回流加熱した。それぞれ 500 cc の水で 2 回抽出した後、トルエンを留去した。30 g (79%) の 2-ブチルイミノメチル-4-ビニルフェノールが黄色油状体として得られた。
2. 2-ブチルイミノメチル-4-ビニルフェノール 80 g、4-ビニルピリジン 42 g 及びスチレン 21 g を 1200 cc のエチルベンゼンに溶解させ、 $80^\circ\text{C}$  に加熱し、次いで 2,2'-アゾイソブチロニトリル 100 mg を添加

6. このポリマー 19 g とコバルト (II) アセタート  $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  14 g との混合物を無酸素ジメチルホルムアミド 700 cc に溶解させ 24 時間  $80^\circ\text{C}$  で加熱した。得られた配位ポリマーを窒素雰囲気下にエタノールで抽出した。収量 17.6 g。

(c) 陰極の製造

$600^\circ\text{C}$  で空気中において数時間酸化させ、濃硝酸中において水で還原可能に処理した平均一次粒径 50 nm のカーボンブラック 50 重量部と、ポリテトラフルオールエチレン粉末 (平均粒径 200 nm) 50 重量部とをコロイドミルで混和した。導電体として太さ 0.2 mm のニッケル鍍金銅線の 0.4 mm 網目、一辺 50 mm 長さの方形金網を使用した。四辺はすべて 0.8 mm 太さの銅線棒で包囲した。上記のカーボンブラック/PTFE 混合物をそれぞれ 1 容量部の水及びメタノール混合液中に混入して、このスラリーを導電性金網に塗布した。良好な附着をもたらすために、スラリーはローラで金網上に塗布される。然る後この金網を乾燥し、まず温



室において、次いで360℃において約50 N/cm<sup>2</sup>の圧力で約0.3 mm太さの電極に圧縮成形する。この電極をポリマー触媒(上記(b)参照)5gの100 mlジメチルホルムアミド溶液に浸漬し、150℃に加熱してジメチルホルムアミドを蒸散させた。

この電極をメタノールに浸漬し、しかる後陰イオン交換樹脂(上記(a))の15%ジメチルホルムアミド溶液を電極の一方側面に塗布した。

上述のメタノール浸漬は陰イオン交換樹脂溶液の凝固と、また電極孔隙の完全な閉塞の阻止をもたらす。真空中で溶媒を蒸散させて陰極が得られるが、これは一方側面が陰イオン交換樹脂で被覆されているが、対向側面は孔隙が開放されている。上記被覆層の厚さは約0.1 mmであった。

#### (d) 陽極の製造及び電池出力

(c)において述べたように、陽極も水湿酸性のカーボンブラック、ポリテトラフルオロエチレン及びニッケル鍍金銅電導体で形成される。電極触媒として錳及び少量の白金から成る混合物が使

用された。電極はまず塩化錳(V)の10重量%イソプロパノール溶液に浸漬し、120℃で乾燥し、次いで200℃において塩化錳(V)を水素で還元した。錳塗布量は約15 mg/cm<sup>2</sup>である。次いで電極をヘキサクロル白金水素酸(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>)水溶液に浸漬し、白金を水素で還元した。白金塗布量は0.3 g/cm<sup>2</sup>である。このように処理した陽極の一方側面を(c)におけると同様に陰イオン交換樹脂層で被覆して約0.1 mmの厚さとした。

#### (e) 燃料電池の製造

陽極及び陰極を電池に組上げる前に水蒸気飽和雰囲気下に24時間置いて陰イオン交換樹脂を膨潤させた。

組立に際しては陰イオン交換樹脂を成層被覆した両電極の側面を絶縁及び支持体を使用して対向押圧する。陽極室にメタノールを充填し、陰極室に通過空気を給送する。

電池の非負荷電圧は1.20 Vであり、1 A/cm<sup>2</sup>の消費電流において電圧は0.98 Vに低下した。

#### 4. 図面の簡単な説明

添付図面は本発明によるメタノール/空気燃料電池の構造を示すための概略図であって、その主要部と符号の対応関係は以下の通りである。

1……陰イオン交換膜、2……陽極、3……陰極、4……導線、5……負荷、6……スペーサ、7……隔壁、9……メタノール給送管、10……空気給送管、11……排出口

代理人 井 堀 士      田 代 泰 治

